

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

5 MAR. 1979

PATENTE DE INVENCION

19 ES	21	NUMERO	10 A1
20	22	FECHA DE PRESENTACION	
		7 5 6	
		5 MAR. 1979	

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 27 54 492.9	7 de diciembre de 1.977	Rep. Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COFD/AOIN	

64 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para preparar compuestos de carbamilo N-sulfenilados.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Engelbert Kühle, Dr. Wilhelm Brandes, Dr. Paul-Ernst Frohberger.

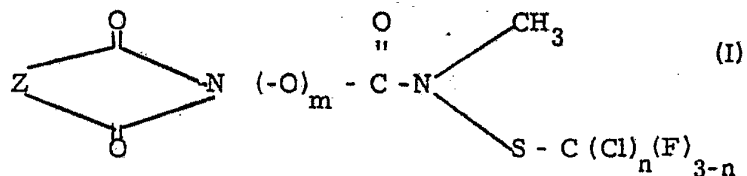
73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos compuestos de carbamoilo N-sulfenilados, útiles como fungicidas.

5 Ya se ha dado a conocer que las N-trihalometanosulfenil-dicarboximidas tienen actividad fungicida. Así p.ej. se aplica en la práctica desde hace varios años la N-triclorometanosulfenil-tetrahidroftalimida como fungicida para el tratamiento de las hojas de diversos cultivos (véase la patente estadounidense N° 2.553.770). En cuanto a su eficacia, este producto no siempre satis-
10 face. Además, también las carbamidoximas N-sulfeniladas que tienen un resto trihalometanosulfenilo son eficaces como fungicidas; tampoco el efecto fungicida de esta clase de compuestos es siempre suficiente (véase al respecto la solicitud de patente publicada de la Rep. Fed. de Alemania DT-OS N°22 43 626).

15 Ahora se han encontrado nuevas sustancias, los compuestos de carbamoilo N-sulfenilados de fórmula general



en la cual

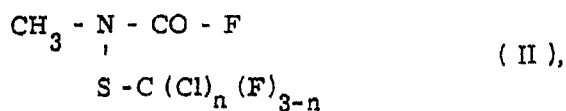
20 Z representa dos átomos de carbono vecinos de un resto bifuncional alifático inferior, cicloalifático o aromático eventualmente sustituido;

m significa los números 0 y 1, y

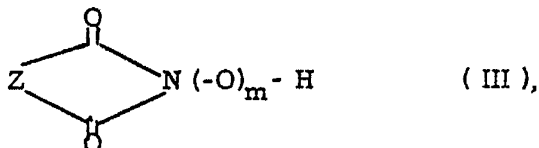
n, los números 0, 1, 2 y 3.

Estos compuestos presentan propiedades fungicidas intensas.

Además se ha encontrado que los compuestos de carbamoilo N-sulfenilados de fórmula (I) se obtienen haciendo reaccionar fluoruros de ácidos carbámicos N-sulfenilados, de fórmula



en la cual n tiene el significado arriba indicado con un derivado de dicarboximida de fórmula



10 en la cual

Z y m tienen los significados arriba indicados,

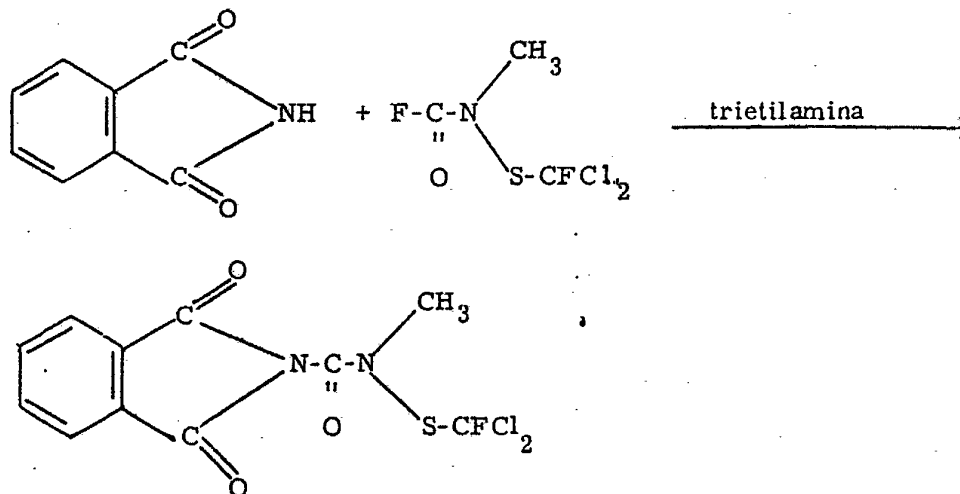
en presencia de un diluyente y de un agente ligador de ácidos.

Ha de considerarse sorprendente que los compuestos según la invención presenten una acción fungicida superior a la de los compuestos correspondientes al estado de la técnica, arriba mencionados. Por consiguiente, los nuevos compuestos encontrados representan un aporte a la técnica.

Si se emplean la ftalimida y el fluoruro del ácido N-(fluoro-diclorometilsulfenil)-metilcarbámico como materiales de partida, el desarrollo de la reacción puede ser representado

20

por el siguiente esquema de fórmulas:



5 Los fluoruros de los ácidos metilcarbámicos N-sulfenilados a emplear como materiales de partida están definidos por la fórmula (II). En esta fórmula, n representa preferiblemente los números 2 y 3. Estos compuestos son conocidos (véase la patente de la Rep. Fed. de Alemania DT-AS N° 1.297.095 Le A 10 857 o la correspondiente patente estadounidense N° 3.639.471).

10 Los derivados de dicarboximidias necesarios además para la reacción, están definidos por la fórmula (III). En esta fórmula Z representa preferiblemente un resto alifático inferior, bifuncional, de 2 a 4 átomos de carbono, un resto cicloalifático de 5 a 9 átomos y ciclo de 5 ó 6 átomos de carbono, o un resto aromático de 6 a 10 átomos de carbono, eventualmente sustituido con nitro, cloro, flúor o un resto alquilo inferior. Como ejemplos de compuestos de fórmula (III) pueden mencionarse las imidas u oximidadas de los ácidos maleico, succínico, itacónico y citracónico, además

15

de la reacción son compuestos cristalinos que pueden ser separados después de agregar agua y, en caso necesario redisueltas.

5 Las sustancias activas según el invento presentan una intensa acción fungitóxica y no dañan las plantas cultivadas en las concentraciones necesarias para combatir los hongos y las bacterias.

10 Por estas razones son apropiadas para su uso como protectores de las plantas, para combatir los hongos y las bacterias. Los agentes fungitóxicos se emplean en la protección de las plantas; para combatir Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

15 Las sustancias activas según el invento tienen un amplio espectro de actividad y pueden ser aplicadas contra los hongos parasitarios que atacan las partes aéreas de las plantas o las atacan desde el suelo, así como contra los agentes patógenos transmisibles por las semillas.

20 Ejercen una acción particularmente buena contra los hongos parasitarios de las partes aéreas de las plantas, por ejemplo contra variedades de Phytophthora y contra el causante de la costra del manzano (*Fusicladium dendriticum*). Además tienen gran eficacia contra las enfermedades de los cereales, por ejemplo contra la roya del trigo y la: herrumbre de los cereales.

25 Como protectores de las plantas, las sustancias activas según el invento pueden utilizarse para el tratamiento

de las semillas y de las partes aéreas de las plantas.

Las sustancias activas pueden ser llevadas a las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos para rociar, suspensiones, polvos, preparados de espolvorear, espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados para preparar suspensiones y emulsiones, polvos desinfectantes de semillas, sustancias naturales y sintéticas impregnadas con sustancias activas microencapsulaciones en sustancias polímeras y recubrimientos para semillas; también formulaciones para dispositivos de fumigación, tales como cartuchos, tarros y espirales para fumigar y similares así como formulaciones de nebulización en frío y en caliente de volumen ultrabajo.

Estas formulaciones se producen en forma conocida, por ejemplo mezclando las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados bajo presión y/o vehículos sólidos, eventualmente empleando agentes tensioactivos, vale decir, emulgentes y/o agentes dispersantes y/o agentes espumantes. En caso de utilizarse el agua como diluyente pueden emplearse también por ejemplo disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.

Entran en consideración esencialmente como disolventes líquidos: los hidrocarburos aromáticos, tales como el xileno, el tolueno, el benceno o los alquilnaftalenos; los hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados, tales como los clorobencenos, los cloroetilenos o el cloruro de metileno; los hidrocarburos alifáticos, tales como el ciclohexano o las parafinas, p. ej. las fracciones de

petróleo, los alcoholes, tales como el butanol o el glicol, así como sus éteres y ésteres; las cetonas, tales como acetona, la metiletilcetona, la metilisobutilcetona o la ciclohexanona, los disolventes fuertemente polares, tales como la dimetilformamida y el sulfóxido de dimetilo, así como el agua. Entre los diluyentes o vehículos gaseosos licuados, entendiéndose como tales aquellos líquidos que a la temperatura normal y a la presión normal son gaseosos, por ejemplo los gases impelentes de aerosoles, tales como los hidrocarburos halogenados, así como el butano, el propano, el nitrógeno y el dióxido de carbono. Entre los vehículos sólidos, las harinas de minerales naturales, tales como los caolines, las arcillas, el talco, la creta, el cuarzo, la atapulguita, la montmorillonita o la tierra de diatomeas, y harinas de minerales sintéticos, tales como la sílice altamente dispersa, la alúmina y los silicatos. Entre los vehículos sólidos para granulados, las piedras naturales quebradas y fraccionadas, tales como la calcita, el mármol, la piedra pómez, la sepiolita, la dolomita, así como los granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como granulados de material orgánico, tales como los aserrines, cáscaras de cocos, mazorcas de maíz y tallos de tabaco. Entre los agentes emulsionantes y/o espumantes, los emulgentes no iónicos y aniónicos, tales como los ésteres de polioxietileno con ácidos grasos, los éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, p.ej. los éteres alquilariilpoliglicólicos, los alquilsulfonatos, los alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como los hidrolizados de proteínas, y entre los agentes dispersantes p.ej. las lejías de desecho de lignina, sulfito

y la metilcelulosa.

En las formulaciones pueden emplearse agentes adherentes, tales como la carboximetilcelulosa, los polímeros en polvos, en granos o en forma de látices naturales o sintéticos, tales como
5 la goma arábiga, el alcohol polivinílico y el acetato de polivinilo.

Pueden emplearse colorantes tales como los pigmentos inorgánicos, p.ej. el óxido de hierro, el óxido de titanio, el azul de ferrocianuro, y colorantes orgánicos, tales como los de la alizarina y los azoicos de ftalocianina metálica, y micronutrientes,
10 tales como las sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

Por lo general, las formulaciones contienen entre 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5 y 90 %.

15 Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas, tales como fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematodocidas, herbicidas, sustancias protectoras contra los daños causados por las aves, activadores del crecimiento, sustancias
20 nutritivas para las plantas y acondicionadores del suelo.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, como formulaciones o en las formas de aplicación preparadas a partir de estas últimas por dilución, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados listos para el
25 uso. La aplicación se efectúa en la forma usual, por ejemplo por riego

aspersión, pulverización, espolvoreo, esparcido, recubrimiento en seco, en húmedo, en mojado, en suspensión o por incrustación.

Las concentraciones de sustancia activa en las formas de aplicación para su empleo como fungicidas para el tratamiento de las hojas pueden variarse dentro de márgenes amplios. Por lo general, están entre 0,1 y 0,00001 % en peso, preferiblemente entre 0,05 y 0,0001 %.

Para el tratamiento de las semillas se requieren generalmente cantidades de sustancia activa de 0,001 a 50 g por kilogramo de semillas, preferiblemente de 0,01 a 10 g.

Los siguientes ejemplos muestran posibilidades de aplicación de las sustancias activas según el invento.

Ejemplo A

Ensayo con *Phytophthora* (tomates) / efecto protector

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona

Emulgente: 0,3 partes en peso de éter alquilarilpoliglicólico

Agua: 95 partes en peso

Se mezcla la cantidad de sustancia activa necesaria para la concentración deseada de la sustancia activa en el caldo rociable con la cantidad indicada del disolvente y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contiene el aditivo mencionado.

Con el caldo rociable se rocían plantas jóvenes de tomate con 2 a 4 hojas de follaje hasta la formación de gotas. Las plantas permanecen durante 24 horas en un invernáculo a

20° C y a una humedad relativa del aire del 70 %. Subsiguientemente se inoculan las plantas de tomate con una suspensión acuosa de esporos de *Phytophthora infestans*. Entonces se llevan las plantas a una cámara húmeda con una humedad relativa del aire del 100 % y una temperatura de 18 a 20° C.

Al cabo de 5 días se determina el ataque en las plantas de tomate. Las calificaciones se expresan en % de ataque. 0 % significa sin ataque y 100 % significa que las plantas están atacadas totalmente.

La evaluación de los ensayos reveló que particularmente superan en eficacia a los preparados de comparación conocidos por ejemplo el éster del nitrilo del ácido benzhidroxímico del ácido N-metil-N-fluorodichlorometiltio-carbámico; los siguientes compuestos de acuerdo con el invento preparado en los ejemplos 5, 4, 11, 3, 6, 7, 8, 2, 12 y 13.

Ejemplo B

Ensayo con *Fusicladium* (costra del manzano) /efecto protector.

Disolvente: 4, 7 partes en peso de acetona

Emulgente: 0, 3 partes en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

Agua: 95 partes en peso.

Se mezcla la cantidad de sustancia activa necesaria para la concentración deseada de la sustancia activa en el líquido para rociar, con la cantidad indicada del disolvente y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contiene el mencionado aditivo.

Se rocían manzanitos jóvenes nacidos de semillas, en el estado de desarrollo de 4 a 6 hojas, con el líquido para rociar hasta que comiencen a gotear. Las plantas permanecen durante 24 horas en un invernáculo a 20° C y humedad relativa del aire del 70 %. Subsiguientemente son inoculados con una suspensión acuosa de conidios del agente de la costra del manzano (*Fusicladium dendriticum*) y sometidos a incubación durante 18 horas a 18-20° C en un cámara húmeda con una humedad relativa del aire del 100 %.

Entonces las plantas se llevan nuevamente al invernáculo por 14 días.

A los 15 días de la inoculación se determina en las plantitas nacidas de semillas el ataque en %.

La evaluación del ensayo reveló que particularmente superan en eficacia a los preparados de comparación conocidos por ejemplo la N-triclorometanosulfenil-tetrahidroftalimida; los siguientes compuestos de acuerdo con el invento preparados, en los ejemplos 11, 3 y 13.

Ejemplo C

Ensayo de tratamiento de brotes / roya de cereales / efecto protector (micosis destructora de hojas)

Para la preparación de una formulación adecuada de sustancia activa, se recogen 0,25 partes en peso de sustancia activa en 25 partes en peso de dimetilformamida y 0,06 partes en peso de éter alquilarilpoliglicólico y se agregan 975 partes

en peso de agua. Se diluye el concentrado con agua hasta la concentración final deseada del líquido para rociar.

5 Para ensayar la eficacia protectora, se inoculan plantas jóvenes de trigo que han desarrollado una hoja, de la variedad Michigan Amber, con una suspensión de uredosporos de Puccinia recondita en agar-agar acuoso al 0,1 %. Después del secado superficial de la suspensión de esporos, se rocía la preparación de sustancia activa sobre las plantas de trigo hasta que estén húmedas de rocío y se las coloca para la incubación durante 24 horas en un
10 invernáculo a aproximadamente 20° C y a una humedad del aire de 100 %.

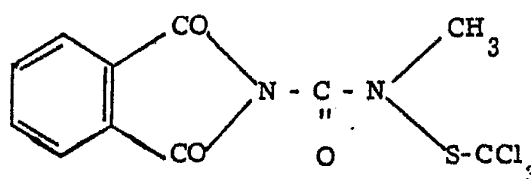
Al cabo de 10 días de permanencia de las plantas a una temperatura de 20° C y a una humedad del aire de 80 a 90 %, se evalúa la existencia de pústulas de roya en las plantas. El grado de ataque se expresa en porciento respecto del ataque en las
15 plantas testigo no tratadas, significando 0 % ningún ataque y 100 % el mismo grado de ataque que en las plantas testigo no tratadas. La sustancia activa es tanto más eficaz cuanto menor sea el ataque de roya.

Se determinaron las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa en el caldo a rociar y el
20 grado de ataque .

La evaluación del ensayo reveló que particularmente superan en eficacia a los preparados de comparación conocidos (por ejemplo la sal de zinc del ácido etilen-bis-ditiocarbámico) ; los siguientes compuestos de acuerdo con el invento preparados en los ejemplos 11, 5 y 7.
25

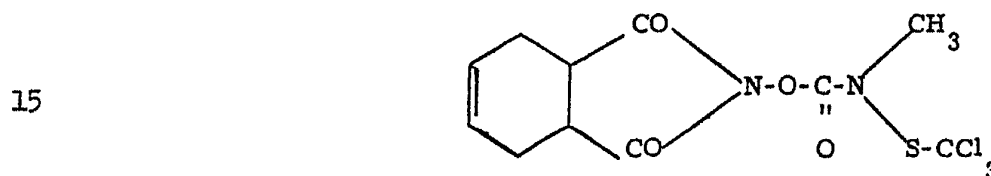
Ejemplos de preparación

Ejemplo 1:



5 A una solución de 14,7 g (0,1 mol) de ftalimida y de 22,5 g (0,1 mol) de fluoruro del ácido N-(trichlorometiltio)-N-metilcarbámico en 100 ml de dioxano, se agregan de a gotas y a la temperatura ambiente, 11 g (0,11 mol) de trietilamina, no observándose ningún aumento de la temperatura. La solución se calienta durante una hora a 90° C y entonces se enfría, se elimina el
10 disolvente por destilación en vacío y se agrega agua helada con lo cual el residuo se separa por cristalización. Después de recristalizar en acetonitrilo, se obtienen 25 g de N-(N-metil-N-trichlorometiltio-carbamoil)-ftalimida) de punto de fusión 155-157° C.

Ejemplo 2:

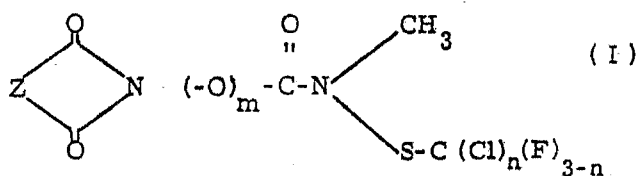


15 8,3 g (0,05 mol) de Δ^4 -tetrahidroftaloximida y 11,8 g (0,05 mol) de fluoruro del ácido N-(trichlorometiltio)-N-metilcarbámico se disuelven en 80 ml de dioxano a 50° C. Al agregar de a gotas, 6 g de trietilamina, la temperatura sube hasta 55° C. Se

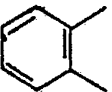
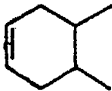
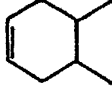
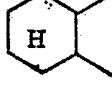
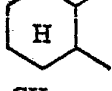
agita todavía durante una hora a 60° C, y, después de enfriar se agrega agua a la masa reaccionada, separándose el producto arriba indicado en forma cristalina. Después de secar se obtienen 16,5 g del producto de punto de fusión 108-110° C.

5

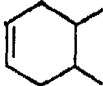
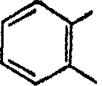
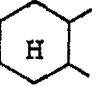
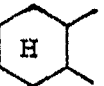
En forma correspondiente a la descrita en los ejemplos precedentes pueden obtenerse los siguientes compuestos de fórmula general



10

Ejem- plo N°	Z	m	n	Fp (°C)
3		0	2	100-101
4		0	3	162-164
5		0	2	129-133
6		0	3	125-127
7		0	2	105-106
8	CH ₂ CH ₂	0	3	116-117
9	CH ₂ CH ₂	0	2	111-113

15

Ejem- plo N°	Z	m	n	Fp(°C)
10		1	2	92-93
11		1	2	102-104
5 12		1	3	117-119
13		1	2	96-98

10

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

en presencia de un diluyente y de un agente ligador de ácidos, a temperaturas entre 0 y 100°C, con preferencia entre 20 y 50°C.

5 2.- Procedimiento para preparar compuestos de carbamoilo N-sulfenilados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 6 DIC. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

10

J. M. GONZÁLEZ ASESORO Y COMBO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

